

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-187141

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)8月15日

C 03 C 3/095

6674-4G

B 64 G 1/44

7615-3D

C 03 C 1/54

7615-3D

C 03 C 4/00

6674-4G

H 01 L 4/20

6674-4G

H 01 L 31/04

A-6851-5F

審査請求 有

発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 太陽電池カバー用ガラス

⑮ 特 願 昭61-30161

⑯ 出 願 昭61(1986)2月13日

⑰ 発 明 者 小 野 田 卓 弘 大津市鶴の里17-13

⑱ 発 明 者 今 井 克 彦 大津市瀬田3-1-2

⑲ 出 願 人 日本電気硝子株式会社 大津市晴嵐2丁目7番1号

明 細 書

1. 発明の名称

太陽電池カバー用ガラス

2. 特許請求の範囲

(1) 重量百分率で、 SiO_2 55.0~75.0%、 Al_2O_3 2.0~8.0%、 B_2O_3 3.0~13.0%、 MgO 0~4.0%、 CaO 0~3.0%、 BaO 0.5~6.0%、 ZnO 0~4.0%、 Li_2O 0~3.0%、 Na_2O 7.0~14.0%、 K_2O 0~5.0%、 CeO_2 2.0~8.0%、 TiO_2 0.3~3.0%、 Sb_2O_3 0.1~2.0%、 V_2O_5 0~1.0% からなる太陽電池カバー用ガラス。

(2) 重量百分率で、 SiO_2 60.0~70.0%、 Al_2O_3 4.0~7.0%、 B_2O_3 5.0~12.0%、 MgO 0~3.0%、 CaO 0~2.0%、 BaO 1.0~5.0%、 ZnO 0~3.0%、 Li_2O 0~2.0%、 Na_2O 8.0~13.0%、 K_2O 0~4.0%、 CeO_2 3.0~6.0%、 TiO_2 0.5~2.0%、 Sb_2O_3 0.5~1.5%、 V_2O_5 0~0.5% からなる特許請求の範囲第1項記載の太陽電池カバー用ガラス。

(3) 熱膨張係数が $60 \sim 80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 、分光透過率が肉厚 0.5mm で $500\text{nm} \sim 1200\text{nm}$ の波長域において85%以上であり、アルカリ溶出量が 0.2mg 以下である特許請求の範囲第1項記載の太陽電池カバー用ガラス。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、太陽電池カバー用ガラス、より具体的には特に人工衛星に搭載される太陽電池を宇宙線より保護するための太陽電池カバー用ガラスに関するものである。

従来技術

人工衛星に搭載される太陽電池は、放射線損傷に強い基板上に宇宙線を遮蔽するカバー用ガラスを付け更に必要に応じて紫外線遮蔽膜、透明導電膜、無反射膜等の各種の膜を被着している。

この種の太陽電池カバー用ガラスに要求される基本的特性としては、太陽電池の効率を向上させるため近赤外から可視域までの波長域に亘って透過率が高いこと、宇宙線に含まれる陽子線、電子線、中性子線、X線、 γ 線、紫外線等に晒された時、着色等による透過率の減少が少なく太陽電池の効率を低下せしめないこと、急激な温度変化で破損しないよう耐熱性に優れ

ていること、太陽電池に接着する時用いる接着剤が紫外線に曝されると劣化し易いため紫外線を遮蔽すること、各種の膜を被着させるためガラスの表面が安定しており、また膜の劣化を防ぐため耐水性が良いこと等が要求される。

従来より太陽電池カバー用ガラスには、石英ガラスや CeO_2 を含有したソーダガラスが用いられているが、石英ガラスは製造コストが高いばかりでなくそれ自体では紫外線を遮蔽できないため紫外線遮蔽膜を必ず被着する必要があり割高になること、またソーダガラスは熱膨張係数が高く、耐熱性が悪いと共に耐水性が悪いため膜が劣化しやすいという問題があった。

発明の目的

本発明の目的は、上記太陽電池カバー用ガラスに要求される諸特性に優れ、特に従来のソーダガラスの欠点を改良し、耐熱性、耐水性に優れたガラスを提供することを目的とするものである。

0.3～0.5mg のソーダガラスと比較して、熱膨張係数が $60 \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、アルカリ溶出が 0.2mg 以下と低い。また石英ガラスと比較し、原ガラスが安くさらに TiO_2 、 CeO_2 を含有し、それ自体で高い紫外線遮蔽能力を有するため紫外線遮蔽膜の被着を必要としない。

以下に本発明の太陽電池カバー用ガラスの各成分の作用及びその含有範囲を上記のように限定した理由について説明する。

SiO_2 は、 Al_2O_3 、 B_2O_3 と共にガラス構造の骨格をなす基本成分であり、その含有量は 55.0～75.0% である。55.0% より少ない場合は、化学的耐久性が低下し、75.0% より多い場合は、粘性が高くなるため溶融が困難となる。

Al_2O_3 は、化学的耐久性を向上させ、ガラスの失透を抑制する成分であり、その含有量は 2.0～8.0% である。2.0% より少ない場合は、上記の効果が得られず、8.0% より多い場合は、粘性が高くなり溶融が困難となる。

B_2O_3 は中性子線を遮蔽すると共に、溶融時に

発明の構成

本発明の太陽電池カバー用ガラスは、重量百分率で SiO_2 55.0～75.0%、 Al_2O_3 2.0～8.0%、 B_2O_3 3.0～13.0%、 MgO 0～4.0%、 CaO 0～3.0%、 BaO 0.5～6.0%、 ZnO 0～4.0%、 Li_2O 0～3.0%、 Na_2O 7.0～14.0%、 K_2O 0～5.0%、 CeO_2 2.0～8.0%、 TiO_2 0.3～3.0%、 Sb_2O_3 0.1～2.0%、 V_2O_5 0～1.0% からなり、好ましくは SiO_2 60.0～70.0%、 Al_2O_3 4.0～7.0%、 B_2O_3 5.0～12.0%、 MgO 0～3.0%、 CaO 0～2.0%、 BaO 1.0～5.0%、 ZnO 0～3.0%、 Li_2O 0～2.0%、 Na_2O 8.0～13.0%、 K_2O 0～4.0%、 CeO_2 3.0～6.0%、 TiO_2 0.5～2.0%、 Sb_2O_3 0.5～1.5%、 V_2O_5 0～0.5% からなることを特徴とする。

さらに本発明のガラスは熱膨張係数が $60 \sim 80 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、分光透過率が肉厚 0.5mm で 500nm～1200nm の波長域において 85% 以上であり、アルカリ溶出量が 0.2mg 以下であることを特徴とする。

本発明のガラスは、従来より知られている熱膨張係数 $85 \sim 95 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、アルカリ溶出量 (JIS R3502 化学分析用ガラス器具の試験方法)

融剤として作用する成分であり、その含有量は、3.0～13.0% である。3.0% より少ない場合は、上記の効果が得られず、13.0% より多い場合は、分光透過率が低下し、太陽電池の効率を低減させ、さらに溶融時にガラス表面からの揮発が著しく多くなり、ガラス欠陥を生みやすい。

MgO 、 CaO 、 BaO 、 ZnO のアルカリ土類金属酸化物は、 B_2O_3 やアルカリ成分の揮発を抑制し、かつガラスの化学的耐久性を向上させる成分であり、その含有量は、各々 MgO 0～4.0%、 CaO 0～3.0%、 BaO 0.5～6.0%、 ZnO 0～4.0% である。各々の成分が上記下限値より少ない場合は、上記の効果が得られず、上限値より多い場合は、分光透過率が低下し、太陽電池の効率を低減させる。

Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O のアルカリ金属酸化物は、溶融時に融剤として作用すると共に熱膨張係数を抑制し、さらに分光透過率を向上させ、かつ混合アルカリ効果による電子線着色を抑制する

成分であり、その含有量は、各々 Li_2O 0~3.0%、 Na_2O 7.0~14.0%、 K_2O 0~5.0% である。各々の成分が上記下限値より少ない場合は上記の効果を得られず、また粘性が高く、溶融が困難となり、上限値より多い場合は、アルカリ溶出量が増加すると同時に熱膨張係数が大きくなり、耐熱性が低下する。

CeO_2 は、 TiO_2 、 V_2O_5 と共に紫外線を遮蔽し、且つ X 線、 γ 線によるガラスの着色を防止する成分であり、その含有量は、2.0~8.0% である。2.0% より少ない場合は、上記の効果を得られず、8.0% より多い場合は、可視域の分光透過率を低下させ、太陽電池の効率が低減させる。

TiO_2 は、 CeO_2 と同様紫外線を遮蔽すると共に紫外線によるガラスの着色を防止する成分であり、その含有量は 0.3~3.0% である。0.3% より少ない場合は、上記の効果を得られず、3.0% より多い場合は、可視域の分光透過率を低下させ、太陽電池の効率が低減する。

Sb_2O_3 は、滑剤及び CeO_2 の還元剤として用

いられ、 CeO_2 を還元することにより、Ce イオンによる可視域の分光透過率を抑制する成分であり、その含有量は、0.1~2.0% である。0.1% より少ない場合は、 CeO_2 の還元作用が無くなり、短波長側の分光透過率が低下し、また 2.0% 以上にしても上記の効果が 2.0% 以下の場合と変わらず、また原料価格を低減させる効果も乏しくなる。

V_2O_5 は、 CeO_2 、 TiO_2 と同様紫外線を遮蔽する成分であるが、その含有量が 1.0% より多い場合は、可視域の透過率を低下させ、太陽電池の効率が低減する。

実施例

表 1 に本発明の太陽電池カバー用ガラスの実施例を示す。

以下余白

材料名	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
組成										
SiO_2	62.1	62.4	64.9	61.6	62.9	67.4	65.7	64.1	62.4	61.8
Al_2O_3	5.5	6.4	4.5	5.0	5.0	5.5	5.0	4.5	5.5	4.8
B_2O_3	10.0	11.0	9.0	10.0	9.0	5.5	9.0	10.0	11.0	10.0
MgO	-	-	-	2.0	-	1.5	-	1.0	-	1.5
CaO	0.5	0.5	0.3	0.3	0.3	0.5	1.0	-	0.5	-
BaO	1.5	1.5	1.5	1.5	4.0	3.0	1.5	3.0	1.5	2.0
ZnO	2.0	2.0	1.5	2.0	1.0	0.5	-	-	2.0	2.5
Li_2O	-	-	0.5	0.2	0.2	1.0	-	-	0.1	-
Na_2O	8.3	10.4	9.4	10.4	11.4	8.4	7.5	8.4	8.5	10.4
K_2O	2.1	-	1.0	-	0.6	-	3.5	1.0	1.5	-
CeO_2	5.0	3.5	5.5	4.8	4.0	3.5	5.0	5.0	5.0	5.0
TiO_2	1.0	1.8	0.5	1.2	0.8	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2
Sb_2O_3	1.0	0.7	1.4	1.0	0.7	1.0	0.8	1.0	0.8	0.8
V_2O_5	-	-	-	-	0.1	0.2	-	-	-	-
熱膨張係数 ($\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$)	72.0	76.3	75.2	77.4	78.1	74.8	72.4	73.0	69.7	76.2
アルカリ溶出量 (mg)	0.07	0.08	0.07	0.07	0.08	0.06	0.08	0.08	0.06	0.07
肉厚 0.5mm における										
分光透過率 (%) 1200 nm	92.4	92.0	93.0	91.6	92.8	93.0	91.2	91.0	91.1	92.3
700 nm	91.2	91.1	91.5	90.1	91.6	91.8	89.8	90.0	90.5	91.1
500 nm	89.1	88.1	89.6	87.8	89.5	90.2	87.5	88.0	88.8	89.7
300 nm	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
肉厚 0.5 mm における										
カットオン波長 (nm)	377	374	376	382	377	378	378	380	378	376

上記表1の試料№1～10のガラス試料は、次のように調製した。

表1のガラス組成になるように調合したベッチを白金るつぽに入れ、電気炉内において1500℃で4時間熔融した。熔融後、グラファイト板上に流し出し、板状に成型した。その後、冷却炉で除歪して板状試料を得た。この板状試料を小片に切り出し、肉厚0.5mmに研磨して、分光透過率を測定した。分光透過率は500nmから1200nmまでに亘って平均的に高いと共に、紫外線をカットするため肉厚0.5mmで透過率が50%となる波長、すなわちカットオン値が $375 \pm 10 \text{ nm}$ で、且つ紫外線の波長である300nmの値が0であることが要求されるが、本発明の実施例のガラスは500nmから1200nmにおける分光透過率が87.5%以上であり、その条件を満足するものである。熱膨張係数は、石英管式膨張計で測定したところ、実施例のガラスは、熱膨張係数が $69.7 \sim 78.1 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ と低く、耐熱性に優れていることがわかる。また耐水性の判定にはJIS

R3502に記載されているアルカリ溶出量を測定したところ実施例のガラスは、アルカリ溶出量が0.08mg以下であり耐水性に優れていることがわかる。

以下余白

表 2

試料 №	波 長 (nm)	γ線照射後の 透過率(%) [$1.0 \times 10^{-7} \text{ rad}$]	紫外線照射後の 透過率(%) [$16.4 \text{ mW} \cdot \text{day/cm}^2$]	電子線照射後の 透過率(%) [$1.0 \times 10^{16} \text{ e/cm}^2$]
2	1200	91.2	92.0	90.7
	700	89.7	90.7	89.5
	500	85.3	83.6	84.7
	300	0	0	0
3	1200	92.0	92.8	92.0
	700	90.2	91.0	90.3
	500	86.6	88.1	86.8
	300	0	0	0
6	1200	91.8	92.8	92.2
	700	90.0	91.2	90.1
	500	85.6	88.7	87.4
	300	0	0	0

上記表2は、表1の№236の各試料についてγ線、紫外線、電子線を照射した後の分光透過率を示したものである。各試料とも500～1200nmにおける照射後の透過率の減少が少なく、また300nmにおける透過率の値は0である。

発明の効果

以上のように本発明の太陽電池カバー用ガラスは、耐熱性、耐水性に優れていると共に紫外線遮蔽能力を有し、かつ近赤外から可視域までの透光性に優れ、しかも安価に供給できるものであり、特に人工衛星搭載太陽電池カバー用ガラスとして最適である。

特許出願人 日本電気硝子株式会社
代表者 岸 田 清 作

手続補正書

昭和62年 5月19日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

昭和61年特許願第30161号

2. 発明の名称

太陽電池カバー用ガラス

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 シガ オオラ セイラン
滋賀県大津市晴風二丁目7番1号名称 ニッポンデンキガラス
日本電気硝子株式会社

代表者 キシ タ 田 清 作

4. 補正命令の日付 自発補正

65.5.20

別紙

特許請求の範囲

(1) 重量百分率で、 SiO_2 55.0～75.0%、 Al_2O_3 2.0～8.0%、 B_2O_3 3.0～13.0%、 MgO 0～4.0%、 CaO 0～3.0%、 BaO 0.5～6.0%、 ZnO 0～4.0%、 Li_2O 0～3.0%、 Na_2O 7.0～14.0%、 K_2O 0～5.0%、 CeO_2 2.0～8.0%、 TiO_2 0.3～3.0%、 Sb_2O_3 0.1～2.0%、 V_2O_5 0～1.0% からなる太陽電池カバー用ガラス。

(2) 重量百分率で、 SiO_2 60.0～70.0%、 Al_2O_3 4.0～7.0%、 B_2O_3 5.0～12.0%、 MgO 0～3.0%、 CaO 0～2.0%、 BaO 1.0～5.0%、 ZnO 0～3.0%、 Li_2O 0～2.0%、 Na_2O 8.0～13.0%、 K_2O 0～4.0%、 CeO_2 3.0～6.0%、 TiO_2 0.5～2.0%、 Sb_2O_3 0.5～1.5%、 V_2O_5 0～0.5% からなる特許請求の範囲第1項記載の太陽電池カバー用ガラス。

5. 補正の対象

- (1) 明細書の特許請求の範囲の欄
(2) 明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲

別紙のとおり

- (2) 発明の詳細な説明

明細書第10頁12行目

「…すなわちカットオン値…」を「…すなわち50%カットオン値…」に訂正する。

(3) 熱膨張係数が $60\sim 80\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 、分光透過率が肉厚0.5mmで500nm～1200nmの波長域において85%以上であり、アルカリ溶出量が0.2mg以下である特許請求の範囲第1項記載の太陽電池カバー用ガラス。